Einwirkung von

einfach und zweifach Chlorschwefel

auf

primäre und sekundäre Amine

der aliphatischen Reihe

und auf Tetrahydrochinolin.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Max Schultz

aus

Königsberg i. Pr.

Rostock.

Dissertations-Druckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. A. Michaelis.

Seiner inniggeliebten Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Thioäther oder Sulfide der Fettreihe erhält man durch Einwirkung von Alkalisulfid auf Alkyljodid bezw. alkylschwefelsaures Salz, z. B.

$$2\,C_2H_5J = K_2S = 2KJ + (C_2H_5)_2:S$$

$$2\,C_2H_5SO_4K + K_2S = 2K_2SO_4 + (C_2H_5)_2:S.$$

Diese Reaktionen verlaufen glatt.

In der aromatischen Reihe sind dieselben nicht anwendbar, zur Darstellung der Sulfide dieser Reihe bedient man sich anderer Methoden, z. B. um Phenylsulfid zu erhalten:

1. der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenol[1]

$$C_6H_5N:N.Cl + HSC_6H_5 =$$
$$N_2 + HCl + (C_6H_5)_2:S;$$

2. der Destillation von benzolsulfonsaurem Natron[2];

---

[1]) Ber. XXIII, 2469.

[2]) Stenhouse, Ann. 140, 288.

3. der Einwirkung von Phosphorpentasulfid[1] auf Phenol, oder

4. von Äthylnitrit auf Thioanilin[2];

5. der Destillation des Thiophenolblei.[3]

Das Phenylsulfid ist so beständig, dass nach Krafft[4] Chlor und Brom direkt, Jod bei Gegenwart von Jodsäure substituierend einwirken zu:

Dichlorphenylsulfid $(C_6H_4Cl)_2 : S$,

Dibromphenylsulfid $(C_6H_4Br)_2 : S$,

Dijodphenylsulfid $(C_6H_4J)_2 : S$.

Desgleichen tritt durch Salpetersäure Nitrierung ein zu:

Dinitrophenylsulfid $(C_6H_4NO_2)_2 : S$,

das durch Reduktion Thioanilin[5] liefert:

$$(C_6H_4NO_2)_2 : S + 4H_2 = 2H_2O + (C_6H_4NH_2)_2 : S.$$

Die schwefelhaltigen Amine der aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen in vielen Fällen durch Erhitzen von Schwefel mit dem betreffenden Amin im geschlossenen Rohre. Wir können dabei unterscheiden: I. Die Darstellung geschwefelter primärer Amine.

Merz und Weith[6] beobachteten beim Erhitzen von Schwefel mit Anilin die Entstehung von Thioanilin:

$$2C_6H_5NH_2 + S_2 = (C_6H_4NH_2)_2 : S + H_2S,$$

während nach A. G. Green[7] bei der Einwirkung

---

[1]) Kekulé, Z. 1867.
[2]) Krafft, Ber. VII, 385.
[3]) Kekulé, Z. 1867.
[4]) Ber. VII, 1165.
[5]) Ber. VII, 384.
[6]) Ber. IV, 384.
[7]) Ber. XXII, 968.

von Schwefel auf p-Toluidin das zuerst gebildete Thio-p-Toluidin in Dehydrothiotoluidin

$$C_{14}H_{12}N_2S$$

übergeht.

Bei dem erwähnten Thioanilin tritt das Schwefelatom in den Kern, die Gruppe NH_2 bleibt dabei unverändert. Daher zeigt dasselbe die dem Anilin zukommenden Reaktionen, z.B. entsteht durch Kochen

— mit Eisessig: Diacetylthioanilin[1]

$$(C_6H_4NH.C_2H_3O)_2 : S,$$

— mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff: Thiosulfocarbanilid[2]

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_4\diagdown \\ \diagdown NH.C_6H_4\diagup\end{matrix}S.$$

II. Die Darstellung geschwefelter sekundärer Amine.

Bernthsen stellte durch Erhitzen von Diphenylamin und Schwefel das Thiodiphenylamin her, entsprechend der Gleichung

$$NH(C_6H_5)_2 + S_2 = NH\begin{matrix}\diagup C_6H_4\diagdown \\ \diagdown C_6H_4\diagup\end{matrix}S + H_2S.$$

III. Die Darstellung geschwefelter tertiärer Amine.

Dieselben wurden gleichfalls von Bernthsen auf erwähntem Wege erhalten, z. B.:

Methylthiodiphenylamin[3] $S\begin{matrix}\diagup C_6H_4\diagdown \\ \diagdown C_6H_4\diagup\end{matrix}NCH_3,$

Äthylthiodiphenylamin[4] $S\begin{matrix}\diagup C_6H_4\diagdown \\ \diagdown C_6H_4\diagup\end{matrix}NC_2H_5,$

---

[1]) Merz und Weith, Ber. IV, 390.

[2]) Desgl.

[3] und [4]) Ann. 230, 77, 88. 94.

Acetylthiodiphenylamin[1] $S\begin{<}C_6H_4\\C_6H_4\end{>}NC_2H_3O$.

Aber nicht immer wird Schwefel beim Erhitzen mit organischen Verbindungen eingeführt, sondern unter Umständen kann derselbe auch einfach Wasserstoff entziehend wirken; so beobachtete J. W. von Miller[2], dass beim Erhitzen des Chinaldins mit Schwefel nicht eine geschwefelte Chinolinbase, sondern wahrscheinlich ein Dichinaldyl entstand:

$$2\,C_9H_6NCH_3 + S = \begin{matrix}C_9H_5.NCH_3\\|\\C_9H_5NCH_3\end{matrix} + H_2S.$$

Bei den erwähnten Sulfiden war der Schwefel in den Benzolkern getreten. Verbindungen, welche Schwefel in der Seitenkette enthalten, sind auch bekannt. Gabriel[3] und Casserer erhielten aus o-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium o-Nitrobenzylrhodanid:

$$C_6H_4\begin{<}CH_2Cl\\NO_2\end{>} + KS.CN = KCl + C_6H_4\begin{<}CH_2.S.CN\\NO_2\end{>}.$$

Wird dieses in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung durch Schwefelwafferstoff reduziert, so bildet sich:

o-Nitrobenzyldisulfid $\begin{matrix}S-CH_2-C_6H_4NO_3\\|\\S-CH_2-C_6H_4NO_2\end{matrix}$

---

[1]) Ann. 230, 77, 88, 94.
[2]) Ber. (1888) XXI, 1827.
[3]) Ber. XXV, 3028.

In der That verhält sich dieses Disulfid den aliphatischen analog.

Durch granuliertes Zinn und rauchende Salzsäure reduziert, entsteht unter Spaltung des Moleküls:

o-Amidobenzylmerkaptan[1]

$o\text{-}NH_2 . C_6H_4 CH_2 . SH,$

aus diesem durch Oxydation:

o-Amidobenzyldisulfid

$(NH_2 C_6H_4 CH_3)_2 S_2.$

Der einfach und zweifach Chlorschwefel kann unter gewissen Bedingungen auch zur Darstellung von Sulfiden verwandt werden.

1. Auf aromatische Kohlenwasserstoffe wirkt Chlorschwefel nur bei Gegenwart von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid.[2] Es entsteht dabei Phenylmerkaptan, Phenylsulfid und Diphenyldisulfid.

2. Stanislaus Onufrowicz[3] beobachtete bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol in Gegenwart von Jod die Entstehung eines Körpers, den er Diphenylhexasulfid nennt. $(C_6 H_5)_2 S_6$.

3. Nach Schmidt[4] erfolgt eine Umsetzung zwischen Chlorschwefel und Benzol erst beim Erhitzen in Bomben auf 250° C., doch bildet sich hierbei kein geschwefeltes Produkt, sondern Monochlorbenzol unter Abscheidung von Schwefel, dahingegen bewirkt die Gegenwart von Zink die Bildung eines Disulfides.

---

[1]) Gabriel u. Posener, Ber. XXVIII, 1026.
[2]) Friedel u. Kraffts Ann. Chim. Phys. (6) I, 530.
[3]) Ber. XXIII, 3369.
[4]) Ber. XI, 1173.

4. Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf ameisensauren Baryt, auf wasserfreies essigsaures und benzoësaures Natron beobachtete Heintz[1], dass der Chlorschwefel weder chlorierend noch sulfurierend wirkt, er empfiehlt aber diese Methode der Einwirkung zur Darstellung von wasserfreier Essig- und Benzoësäure (Benzoësäureanhydrid).[2]

Chlorschwefel giebt mit Bernsteinsäure allein keine Reaktion; mit bernsteinsaurem Natrium setzt er sich um, unter Bildung von Bernsteinsäureanhydrid.

5. Stanislaus Onufrowicz[3] bekam beim Behandeln von β-Naphtol mit Chlorschwefel ziemlich glatt das Monosulfid $(C_{10}H_7O)_2S$, daneben aber auch das Disulfid $(C_{10}H_7O)_2S_2$, dagegen beim Versuche mit α-Naphtol nur ein Trisulfid $C_{20}H_{14}O_2S_3$.

6. Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin in Chloroformlösung beobachtete zuerst Schmidt[4] und später Edeleano[5] die Entstehung von Monothioanilin; daneben bildete sich Anilinchlorhydrat:

$$4\,C_6H_5NH_2 + S_2Cl_2 = S(C_6H_4NH_2)_2 + S + 2\,C_6H_5NH_2HCl.$$

Chlorschwefel und Acetanilid gaben Dithioacetanilid $(NH.(C_2H_3O)C_6H_4)S_2$.

---

[1]) Poggend. Ann. B. 98, 458 u. Carius, Ann. 106, 298.

[2]) Auger, Ann. Chim. Phys. 1891 (6. Serie) u. Ber. XXII, p. 323.

[3]) Ber. XXIII, 3355.

[4]) Ber. XI, 1169.

[5]) Bull. Soc. chim. 1891, (3. Serie) Torne V. 173.

Chlorschwefel und Dimethylanilin geben nach Holzmann[1] Thiodimethylanilin.

7. Guthrie[2] erhielt bei der Behandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe mit einfach und zweifach Chlorschwefel Additionsprodukte wie $C_5H_{10}SCl_2$ und $(C_5H_{10})_2S_2Cl_2$, welche von ihm Amylendichlorosulfid und Amylendisulfochlorid genannt wurden.

8. Claesson[2] beobachtete die Bildung eines Tetrasulfides beim Zusammenbringen von Chlorschwefel mit Merkaptanen:

$$2C_6H_5SH + S_2Cl_2 = (C_6H_5)_2S_4 + 2HCl.$$

9. A. Michaelis[4] gelang es zuerst, durch Einwirkung beider Chlorschwefel auf Amine der aliphatischen Reihe und auf Piperidin wohlcharakterisierte Verbindungen herzustellen.

Es entsteht:

Dithiomethylamin $[(CH_3)_2N]_2S_2$

nach der Gleichung:

$$4(CH_3)_2NH + S_2Cl_2 = [(CH_3)_2N]_2S_2 + 2(CH_3)_2NH.HCl;$$

Dithiodiäthylamin $[(C_2H_5)_2N]_2S_2$

in analoger Weise;

Dithiopiperidin $[(C_5H_{10})_2N]_2S_2$

nach der Gleichung:

$$4C_5H_{10}NH + S_2Cl_2 = (C_5H_{10}N)_2S_2 + 2C_5H_{10}NH.HCl;$$

---

[1]) Ber. XX,1087, XXI, 2056.
[2]) Ann. 116, 234 und 113, 266.
[3]) J. pr. II Bd. XV, 214.
[4]) Ber. XXVIII, 165.

Monothiodiäthylamin[1] $[(C_2H_5)_2N]_2:S$

nach der Gleichung:

$$4(C_2H_5)_2NH + SCl_2 = [(C_2H_5)_2N]_2:S + 2(C_2H_5)_2NHHCl.$$

Ferner weisen A. Michaelis[2] und Luxembourg nach, dass sich letztere Verbindung bei dem Fraktionieren des Dithiodiäthylamins im Vakuum unter Abspaltung von Schwefel bildet.

$$[(C_2H_5)_2N]_2S_2 = [(C_2H_5)_2N]_2:S + S.$$

Zu gleicher Zeit erhielten Stieglitz und Lengfeld[3] das Monothiodiäthylamin aus Diäthylamin und zweifach Chlorschwefel.

A. Schramm[4] untersuchte das Dithiopiperidin und erhielt aus Piperidin und zweifach Chlorschwefel:

Monothiopiperidin $(C_5H_{10}N)_2:S$,

welches von Dr. Schenk-Halle zu gleicher Zeit aus Schwefelstickstoff und Piperidin hergestellt wurde. Stieglitz und Lengfeld[5] liessen auf primär Äthylamin zweifach Chlorschwefel einwirken und beobachteten die Bildung des Thiäthylamins $C_2H_5N:S$:

$$3C_2H_5NH_2 + SCl_2 = C_2H_5N:S + 2C_2H_5NH_2HCl.$$

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, die Einwirkung beider Chlorschwefel auf weitere sekundäre und primäre Amine der aliphatischen Reihe und auf Tetrahydrochinolin zu untersuchen.

---

[1] u. [2]) Ber. XXVIII, 1012.
[3]) Ber. XXVIII, 575.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1865.
[5]) Ber. XXVIII, 2742.

Die in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten zerfallen in folgende Teile:

I. Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf sekundäre Amine.
   a) Di-n-Propylamin,
   b) Diisobutylamin,
   c) Diisoamylamin.

II. Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf sekundäre Amine.
   a) Dimethylamin,
   b) Di-n-Propylamin,
   c) Diisobutylamin,
   d) Diisoamylamin.

III. Verhalten der Thioverbindungen gegen verschiedene Reagentien.

VI. Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf primäre Amine.
   a) Monomethylamin,
   b) Mono-sek.-Butylamin.

V. Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf Mono-sek.-Butylamin.

VI. Einwirkung von einfach und zweifach Chlorschwefel auf Tetrahydrochinolin.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf Imidbasen.

Die Darstellung der Dithioalkylamine vollzieht sich nach der Gleichung:

$$4R_2NH + S_2Cl_2 = \begin{matrix} R_2N-S \\ R_2N-S \end{matrix} . + 2R_2NH.HCl.$$

Die Anfangsglieder der so entstehenden Reihe von Dithioaminen, die Methyl- und Äthylverbindung, sind bereits, wie in der Einleitung erwähnt, von A. Michaelis und Luxembourg erhalten worden.

Das Dithiodimethylamin[1]

$[(CH_3)_2N]_2S_2$

ist eine rötlich gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 22 mm bei

[1]) A. Michaelis, Ber. XXVIII, 165.

82—83° C., bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt bei 170—180° C. siedet und mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das Dithiodiäthylamin[1]

$$[(C_2H_5)_2N]_2S_2$$

ist eine lichtgelbe, bei 137—138° C. unter 29 mm Druck siedende Flüssigkeit von ähnlichem, jedoch etwas schwächerem Geruch wie die Methylverbindung. Sie zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unter Bildung von Diäthylamin, Schwefel und harzigen Produkten, ist aber mit Wasserdämpfen, wie die Methylverbindung, flüchtig. Von Säuren wird die Verbindung unter Bildung von Diäthylaminsalz, Schwefel und schwefliger Säure versetzt.

Ich habe folgende weitere Homologe dieser Reihe hergestellt und untersucht.

Dithio-n-Propylamin.

$$(C_3H_7)_2N-S$$
$$(C_3H_7)_2N-\dot{S}$$

Zu vier Molekülen (40,4 g) Di-n-Propylamin, welche mit 250,0 g durch Natriumdraht getrocknetem Äther verdünnt waren, liess ich aus einem Tropftrichter allmählich 1 Molekül (13,5 g) einfach Chlorschwefel, in 30,0 g wasserfreiem Äther gelöst, zufliessen. Jeder Tropfen verursachte heftige Reaktion

[1]) A. Michaelis, Ber. XXVIII, 165.

unter starker Nebelbildung, so dass es vorteilhaft erschien, das Gefäss zu kühlen. Während der Reaktion fiel reichlich salzsaures Dipropylamin aus, und es färbte sich die darüber befindliche ätherische Lösung gelb. Diese trennte ich von ersterem durch Absaugen und gutes Nachspülen mit Äther.

Von dieser so erhaltenen Lösung destillierte ich den Äther ab, wobei noch nachträgliche Reaktion unter Abscheidung von salzsaurem Salze eintrat. Dieses filtrierte ich von dem restierenden gelbbräunlichen Öle ab und versuchte, es durch fraktionierte Destillation zu reinigen: es trat jedoch bei 90° völlige Zersetzung ein. Die gleiche Erfahrung machte ich bei Fraktionsversuchen unter vermindertem Drucke. Kein Versuch, selbst im Kohlensäurestrom bei 20 mm Druck, führte zu einem ergiebigen Resultate; zwischen 90 und 95° C. trat starke Dampfbildung und alsdann völlige Zersetzung ein. Die übergegangene Flüssigkeit zeigte die Aminreaktion, während eine dicke schwarze, übelriechende Masse zurückblieb, die sich als nicht einheitliches Produkt erwies.

Da das Rohprodukt sich gegen siedendes Wasser unempfindlich erwies, so versuchte ich eine Reinigung durch Wasserdämpfe. Mit denselben gingen in reichlicher Menge ölige Tropfen über, die in der Vorlage auf dem mitübergehenden Wasser schwammen.

Da das Di-n-Propylamin bei 84° C. siedet, so war es leicht, durch Wechseln der Vorlage dieses

von dem schwerer übergehenden Teile zu trennen. Letzteren nahm ich mit Äther auf, trocknete durch vorher geglühtes Kaliumkarbonat, filtrierte und destillierte den Äther ab.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser auf 180° C. im zugeschmolzenen Rohre ausgeführt; alsdann nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms die Schwefelsäure durch Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

0,3201 g Substanz ergab 0,5587 g $BaSO_4$.

Gefunden;	Berechnet:
S = 23,97 %.	24,24 %.

0,122 g Substanz in einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, ergab:

bei 11° C. und 761 mm Druck

gefunden:	berechnet:
N = 10,71 %.	10,60 %.

Das Dithiodi-n-Propylamin ist eine auf angefeuchtetes Lakmuspapier nicht reagierende hellgelbe, aromatisch, nicht unangenehm riechende ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,914 bei 17° C. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht und klar mischbar mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, und mit Wasserdämpfen, wie erwähnt, leicht und unzersetzt flüchtig.

Versuche, dasselbe durch Abkühlen wie durch erhöhten Druck zur Krystallisation zu bringen, waren ohne Erfolg.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien zeigte es

sich ziemlich beständig. Verdünnte Schwefelsäure zersetzte es in der Kälte erst nach längerem Stehen, in der Hitze jedoch schnell unter Schwefelabscheidung und Entwickelung schwefliger Säure wie gleichzeitigem Lösen des Amins zu schwefelsaurem Amin.

Durch verdünnte Salzsäure erfolgte selbst in der Kälte baldige Zersetzung unter Schwefligsäureentwickelung.

Dithiodiisobutylamin.

$$(C_4H_9)_2N - S$$
$$(C_4H_9)_2N - \dot{S}$$

Zur Darstellung des Dithiodiisobutylamins liess ich vorerwähnter Bildungsgleichung gemäss wieder vier Moleküle (51,6 g) Diisobutylamin mit einem Molekül (13,5 g) einfach Chlorschwefel in Reaktion treten.

Schon beim Absaugen der gelben ätherischen Flüssigkeit vom salzsauren Diisobutylamin schieden sich an dem Trichterrande wohlausgebildete Krystalle ab.

Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte das gelbe Öl zu einer krystallinischen Masse von honigdicker Konsistenz, selbige wurde durch Abkühlen noch fester.

Die so erhaltene Krystallmasse strich ich auf Thonplatten zum Absaugen, entfernte die Krystalle, zerkleinerte die Thonscherben, extrahierte sie mit trockenem Äther am Rückflusskühler und behandelte

die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Masse in gleicher Weise.

Die noch gelblich gefärbten Krystalle löste ich in absolutem Alkohol und erhielt hieraus schön ausgebildete nadelförmige, farblose Krystalle. Aus Äther krystallisierte die Verbindung nicht in so grossen Formen aus, der Schmelzpunkt blieb jedoch unverändert.

Die Analyse ergab aus:

0,4009 g Substanz 0,5778 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 19,79 %.	20,0 %.

0,13905 g Substanz bei 11° C. und 761 mm Druck 10,1 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 8,67 %.	8,75 %.

Das Dithiodiisobutylamin bildete farblose, geruchlose nadelförmige, bei 34° C. zu einer hellgelben, öligen Flüssigkeit schmelzende Krystalle. Es war mit Wasserdämpfen schwer, doch unzersetzt flüchtig, auf der Wasseroberfläche in der Vorlage erstarrend.

Versuche, das rohe wie gereinigte Produkt zu fraktionieren, misslangen. Die Krystalle waren leicht und klar in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform löslich.

Gegen verdünnte Säuren verhielt es sich in der Kälte widerstandsfähiger als das Dithiodi-n-Propylamin, was wohl nur dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die Krystalle der Säure nicht die ausgebreitete Oberfläche bieten; denn beim Erhitzen

tritt nach dem Schmelzen der Krystalle eine stetig zunehmende Zersetzung in vorerwähnter Weise ein.

Gegen verdünnte Natronlauge erwies es sich unempfindlich.

Dithiodiisoamylamin.

$$(C_5H_{11})_2N - S$$
$$(C_5H_{11})_2N - \dot{S}$$

Ich liess zur Darstellung dieser Verbindung 62,8 g Diisoamylamin mit 13,5 g einfach Chlorschwefel unter Beobachtung der erwähnten Kautelen in Wechselwirkung treten.

Das dickflüssige, gelbe Rohprodukt war nicht zur Krystallisation zu bringen.

Fraktionsversuche misslangen, infolgedessen ich die Reinigung durch Wasserdämpfe vornahm. Das überschüssige Diisoamylamin ging über, während die Schwefelverbindung zurückblieb. Diese nahm ich mit Äther auf, tocknete und destillierte denselben ab.

Die Analyse ergab aus:

0,5070 g Substanz 0,4190 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 16,88 %.	17,02 %.

Das Dithiodiisoamylamin ist eine dunkelgelbe, dickliche, fast geruchlose ölartige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8638 bei 17° C. Es ist leicht und klar mit Äther, absolutem Alkohol, Benzol mischbar.

Durch verdünnte Säuren erfolgte die Zersetzung in gleichem Sinne wie bei der Propylverbindung.

Bei der Darstellung der Thioamine empfiehlt es sich, stets nur so viel Chlorschwefel anzuwenden, dass das Amin im Überschuss bleibt, da bei den krystallisierenden Verbindungen der Chlorschwefel diesen sehr energisch anhaftet, bei den Verbindungen, die sich fraktionieren lassen, durch seine Einwirkung bei höherer Temperatur leicht zu Zersetzungen führt und endlich bei denen, die sich nur durch Wasserdämpfe reinigen lassen, nachteilig wirkt, da sich der Chlorschwefel unter Bildung von Säuren zersetzt.

II.

Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf Imidbasen.

Darstellung von zweifach Chlorschwefel.

Nach der Vorschrift von A. Michaelis[1] leitete ich einige Stunden lang aus Braunstein und Salzsäure entwickeltes, durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Chlor in vierfach Chlorschwefel ein.

Derselbe wurde durch eine Eismischung auf — 10 bis — 15° C. kalt gehalten. Als Chlor nicht mehr aufgenommen wurde, leitete ich einen langsamen Strom trockener Kohlensäure hindurch. Der mitentstandene einfach Chlorschwefel zerfällt hierbei in Chlor und zweifach Chlorschwefel.

Das Durchleiten der Kohlensäure wurde fortgesetzt, bis alles überschüssige Chlor mit dieser entwichen war.

Der so erhaltene zweifach Chlorschwefel war eine dunkelbraunrote Flüssigkeit, welche an einem kalten dunklen Orte aufbewahrt wurde.

[1]) A. Michaelis, Anorg. Chem. 1878 I, p. 602.

Die Monothiodialkylamine entstehen nach folgender Bildungsgleichung:

$$4(R_2)NH + SCl_2 = \begin{matrix} R_2N \\ R_2N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S + 2R_2NHHCl.$$

Monothiodimethylamin.

$$\begin{matrix} (CH_3)_2N \\ (CH_3)_2N \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S.$$

Durch die Güte des Herrn Prof. Dr. Michaelis wurden mir 10,0 g Dimethylamin für meine Versuche zur Verfügung gestellt.

Das Dimethylamin siedet bei 7° C. und kommt daher in zugeschmolzenen Glasröhren in den Handel.

Nach gutem Abkühlen und Entfernen der Glasspitze löste ich vier Moleküle (10 g) Dimethylamin in 100 g wasserfreiem Äther. Zu dieser durch Eis gekühlten Lösung liess ich ein Molekül (5,6 g) zweifach Chlorschwefel mit (20 g) trockenem abgekühlten Äther verdünnt tropfenweise zufliessen.

Nach beendeter Reaktion wurde von dem ausgeschiedenen salzsauren Dimethylamin abfiltriert. Der Äther wurde bis auf einen kleinen Rückstand abdestilliert, wobei gleichzeitig das überschüssige Dimethylamin mit fortging. Diesen Rückstand fraktionierte ich aus kleinen Kölbchen bei gewöhnlichem Drucke.

Das bei 126 bis 130° C. übergegangene farblose Produkt ergab, auf Schwefel quantitativ untersucht,

eine Differenz von 2,3 %, weswegen ich nochmals fraktionierte.

Die Analyse des bei 129 bis 130° C. übergegangenen Teiles ergab:

0,3320 g Substanz	0,6388 $BaSO_4$
gefunden:	berechnet:
S = 26,41 %.	26,66 %.

Das Monothiodimethylamin ist eine klare, farblose, stechend riechende, zu Husten reizende, leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser und mit diesem unzersetzt, flüchtig.

Der Siedepunkt ist 129 bis 130° C. bei gewöhnlichem Drucke.

Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird es sofort gelöst und dann unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefeldioxyd zersetzt, besitzt also im Gegensatz zu Dithiodimethylamin basische Eigenschaften.

Das Monothiodiäthylamin

$[(C_2H_5)_2N]_2 : S$,

von A. Michaelis[1] hergestellt, ist eine kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 84–86° C. siedet und einen nicht gerade angenehmen Geruch besitzt. Sie wird von Wasser und Alkalien kaum verändert, von Säuren klar gelöst, dann unter Schwefelabscheidung zersetzt. Das Monothiodiäthylamin entsteht auch nach den Versuchen von

[1] A. Michaelis, Ber. XXVIII, 1012.

A. Michaelis und Luxembourg, wenn man die Destillation der unreinen Dithioverbindung im Vakuum wiederholt, wobei eine rote, harzige Substanz zurückbleibt, die wahrscheinlich freien Schwefel enthält. Die Reaktion erfolgt gemäss der Gleichung:

$$[(C_2H_5)_2N]_2S_2 = S + [(C_2H_5)_2N]_2 : S.$$

Monothiodi-n-Propylamin.

$$(C_3H_7)_2N\diagdown\!\!\diagup S.$$
$$(C_3H_7)_2N\diagup\!\!\diagdown$$

Zur Darstellung des Monothiodi-n-Propylamin liess ich 58,0 g Dipropylamin und 14,5 g zweifach Chlorschwefel in Reaktion treten.

Das aus der ätherischen Lösung erhaltene gelbe Öl liess sich bei gewöhnlichem Drucke nicht fraktionieren, dagegen führten die Versuche bei vermindertem Drucke zu guten Resultaten. Es empfiehlt sich, vor der Fraktionierung eine möglichste Trennung der Monothioverbindung durch Übertreiben mit Wasserdämpfen und Wechseln der Vorlage vorzunehmen, da das etwaig vorhandene Dithiodipropylamin durch die leichte Zersetzlichkeit desselben die Ausbeute beeinträchtigt.

Die reine Monothioverbindung ging bei 20 mm Druck und 126—130° C. Innen- und 150—152° C. Aussentemperatur als hellgelbe Flüssigkeit über.

Die Analyse ergab aus:

0,3034 Substanz 0,3110 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 14,077 %.	13,79 %.

Das Monothiodi-n-Propylamin ist eine hellgelbe, stark, nicht unangenehm riechende ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8849 bei 20° C.

Es löst sich in verdünnter Salzsäure wie Schwefelsäure erst allmählich auf. Gleichzeitig tritt milchige Trübung infolge Schwefelabscheidung ein. Mit Wasserdämpfen ist es leicht und unzersetzt flüchtig.

Monothiodiisobutylamin.

$$\begin{matrix}(C_4H_9)_2N\diagdown\\(C_4H_9)_2N\diagup\end{matrix}S.$$

Zur Darstellung des Monothiodiisobutylamins nahm ich 51,0 g Diisobutylamin und 10,3 g zweifach Chlorschwefel in Arbeit. Das aus der ätherischen Lösung isolierte dickflüssige Rohprodukt versuchte ich unter vermindertem Drucke zu fraktionieren. Es trat bei 24 mm Druck, 84° C. Innen- und 120° C. Aussentemperatur völlige Zersetzung ein.

Da das Monothiodiisobutylamin mit Wasserdämpfen wesentlich leichter flüchtig ist, als die Dithioverbindung, so gelang es durch Wechseln der Vorlage ein reines Produkt zu erhalten.

Die Analyse ergab aus:

0,2362 g Substanz 0,194 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 11,26 %.	11,11 %.

Ein weiterer Versuch, die beiden Thioverbindungen von einander zu trennen, führte wohl zu

einem analysenreinen Produkte, doch blieb die Ausbeute wesentlich hinter der durch vorerwähnte Reinigung mit Wasserdämpfen erhaltenen zurück. In einen grösseren Behälter, der durch Eismischung gekühlt war, brachte ich Thonplatten und das aus der ätherischen Lösung erhaltene syrupartig dicke Rohprodukt. Nach einer halben Stunde Kühlung strich ich die krystallinisch fest gewordene Masse auf die Platten zum Absaugen auf. Nach einiger Zeit nahm ich dieselben heraus und überliess sie der Zimmertemperatur (18° C.), entfernte die darauf gebliebenen Krystalle und extrahierte die Scherben mit Äther. Die durch Verdampfen desselben erhaltene hellgelbe Flüssigkeit schüttelte ich mit 30 % Essigsäure, um das freie Amin zu binden, und nahm wieder mit Äther auf. Derselbe enthielt das Monothiodiisobutylamin, jedoch war die Ausbeute sehr gering.

Die Analyse ergab aus:

0,3421 g Substanz 0,2867 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 11,50 %.	11,11 %.

Das Monothiodiisobutylamin ist eine hellgelbe, fast geruchlose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,8237 bei 18° C., bei + 16° zu einer weissen Krystallmasse erstarrend. In verdünnten Mineralsäuren ist es erst allmählich unter gleichzeitiger Zersetzung löslich.

Monothiodiisoamylamin.

$$\begin{matrix} (C_5H_{11})_2N \diagdown \\ (C_5H_{11})_2N \diagup \end{matrix} S.$$

Auf 40 g Diisoamylamin liess ich 6,5 g zweifach Chlorschwefel einwirken.

Die Versuche, das Monothiodiisoamylamin durch Fraktionierung rein zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Dasselbe war mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig, so dass durch diese Reinigungsmethode eine nur sehr geringe Ausbeute zu erzielen war.

Die Analyse ergab aus:

0,3197 g Substanz 0,2265 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 9,72 %.	9,30 %.

Das Monothiodiisoamylamin ist eine gelbe, fast geruchlose Flüssigkeit. Gegen verdünnte Salzsäure wie Schwefelsäure verhält es sich weniger empfindlich als die entsprechenden Verbindungen des Dipropyl- und Dibutylamins, indem erst bei längerem Erwärmen Lösen unter gleichzeitiger Zersetzung eintrat.

III.

Verhalten der Thioverbindungen gegen verschiedene Reagentien.

In den Verbindungen des Schwefels mit den Alkylen zeigt derselbe eine erhebliche Additionsfähigkeit. So vereinigt er sich z. B. im Diäthylsulfid mit Brom zu $(C_2H_5)_2 : S : Br_2$, mit Sauerstoff je nach dem Oxydationsmittel zu $(C_2H_5)_2S : O$ und $(C_2H_5)_2 S \leqslant O_2$, während durch Addition von CH_3J die Sulfinverbindung, aus dieser durch Silberoxyd und Wasser die Sulfoniumverbindung entsteht.

Ich stellte zunächst in dieser Richtung Versuche an, gelangte jedoch, im voraus bemerkt, nicht zu den erwarteten Resultaten.

Einwirkung der Halogene.

3,2 g Dithiodiisobutylamin und 3,2 g Brom wurden gesondert in trockenem über Chlorcalcium destilliertem Schwefelkohlenstoff gelöst.

Beide Lösungen wurden allmählich zusammengegossen, wobei eine Reaktion nicht eintrat. Nach

längerer Zeit ruhigen Stehens im verschlossenen Gefässe schieden sich Krystalle ab, die sich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft bedeutend vermehrten und als bromwasserstoffsaures Dibutylamin erwiesen.

Ein Additionsprodukt konnte auf keinen Fall konstatiert werden, denn wurde ein vorerwähntes Gemisch im Exsikkator abgesaugt, so entwich mit dem Lösungsmittel gleichzeitig Brom, und bei Luftzutritt wirkte das noch anhaftende Brom schnell zersetzend. Die Versuche wurden mit den Thioverbindungen in den verschiedensten Lösungsmitteln: Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff angestellt, jedoch erfolgte stets Zersetzung unter Bildung von halogenwasserstoffsaurem Salz. Die Entstehung desselben lässt sich einerseits durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit erklären, andererseits jedoch muss auch eine tiefer greifende Einwirkung der Halogene unter teilweiser Zerstörung der Thioverbindungen stattfinden, da selbst bei peinlichster Abhaltung von Feuchtigkeit halogenwasserstoffsaures Amin resultierte.

Einwirkung von Salzsäuregas.

Während durch wässerige Salzsäure die Thioverbindungen unter Abspaltung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt wurden, so fand bei der Einwirkung von Salzsäuregas, welches ich durch Chlorcalcium und Phosphorpent-

oxyd trocknete, die Zersetzung so statt, dass sich salzsaures Amin und einfach Chlorschwefel bildete: $[(C_3H_7)_2N]_2S_2 + 4HCl = S_2Cl_2 + 2(C_3H_7)_2NH.HCl$.

Oxydationsversuche.

Quecksilberoxyd wirkte auf die Thioverbindungen nicht ein, dasselbe blieb vielmehr unverändert. Verdünnte Salpetersäure löste sie kalt allmählich, erwärmt rasch zu schwefelsaurem bezw. unter Entweichen von schwefliger Säure zu salpetersauren Aminen. Ein Produkt, den Disulfoxyden oder Sulfonen entsprechend, war nicht zu konstatieren.

Reduktionsversuche.

Zu einer Lösung von 2 g Dithiodipropylamin in 5 g Alkohol brachte ich Eisessig hinzu und trug in der Kälte Zinkstaub ein. Nach längerem Stehen erwärmte ich dasselbe auf dem Wasserbade. Es entwickelte sich nur wenig Schwefelwasserstoff, durch ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Stückchen Fliesspapier konstatiert, während das Dithiodipropylamin sich gelöst hatte.

Die Untersuchung des Rückstandes ergab, dass sich in diesem eine reichliche Menge von Schwefelzink befand, während aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge Dipropylamin abgeschieden wurde.

Die Zersetzung war demnach so erfolgt, dass unter Schwefelabspaltung der sich bildende Schwefelwasserstoff mit dem essigsauren Zink umgesetzt hatte, während das freie Amin als essigsaures Amin in Lösung gegangen war. Dies lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$[(C_3H_7)_2N]_2S_2 + 3Zn + 4C_2H_4O_2 =$$
$$2(C_3H_7)_2NH, C_2H_4O_2 + Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2ZnS.$$

Eine molekulare Spaltung wie bei den Disulfiden war demnach hier nicht eingetreten.

Einwirkung von Quecksilberchlorid.

Zu 3,2 g Dithiodibutylamin mit Alkohol verdünnt fügte ich 2,70 g Sublimat, welches ebenfalls in Alkohol gelöst war. Es trat sofort unter gleichzeitiger geringer Entwickelung von Schwefeldioxyd ein Niederschlag ein, der bei längerem Stehen sich vermehrte. Dieser wurde nach dem Filtrieren so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis derselbe chlorfrei ablief und alsdann bei 100° C. getrocknet.

Das Quecksilber, durch Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber bestimmt, ergab gegen 85 % Hg.

In gleicher Weise wurden 2,3 g Monothiodipropylamin mit 2,71 g Quecksilberchlorid zusammengebracht. Der entstandene Niederschlag, wie oben erwähnt behandelt, ergab gleichfalls gegen 85 % Hg.

Die weitere Untersuchung des Niederschlages erwies denselben schwefel- und stickstofffrei, so dass ein Additionsprodukt nicht vorlag. Dagegen war

die Verbindung chlorhaltig und liess sich nach ihrem Verhalten gegen Natronlauge und Ammoniak als Calomel konstatieren.

Dieses enthält 85,1 % Hg, so dass die quantitativen Bestimmungen mit der qualitativen Prüfung übereinstimmten.

Die Versuche wurden mit Äther als Lösungsmittel wiederholt, wobei stets derselbe Niederschlag entstand.

Das Quecksilberchlorid wirkt also hier wie bei vielen anderen Reaktionen oxydierend, so dass der Schwefel der Thioverbindungen zu Schwefeldioxyd oxydiert wird, entsprechend der Gleichung:

$$[(C_3H_7)_2N]_2 : S + 2HgCl_2 + 2H_2O = SO_2 + 2HgCl + 2(C_3H_7)_2NH.HCl.$$

Einwirkung von Jodmethyl.

Ich brachte 6,4 g Dithiodibutylamin mit 6,0 g Jodmethyl sowohl in ätherischer Verdünnung wie auch direkt zusammen. Es fand zunächst keine Einwirkung statt. Nach längerem Stehen bräunte sich das Gemisch unter Jodabscheidung. Die angestellten Untersuchungen führten zu keiner einheitlichen Verbindung. Ich erhitzte nun das unverdünnte Gemisch 4 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° C. und erhielt so eine dicke braune, von Krystallen durchsetzte Masse. Diese nahm ich mit

verdünntem Alkohol auf, filtrierte und fügte Äther in reichlicher Menge hinzu. Hierbei fielen salmiakartige, flockige Krystalle aus. Diese reinigte ich durch Lösen in wenig Wasser und abermaliges Ausfällen mit Äther, dem ich einen Tropfen Natronlauge zugefügt hatte, um das etwa anhaftende Jod zu binden.

Die Krystalle waren schwefelfrei. Jod fiel aus der wässerigen Lösung durch Silbernitrat, als Jodsilber aus.

Die Analyse ergab:

0,4648 g Substanz 0,3826 AgJ.

Jod gefunden 44,62 %.

0,2002 g Substanz mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt ergab 9,3 ccm N bei 20° und 755 mm Druck.

N gefunden 5,26 %.

Aus diesen Zahlen ergab sich, dass Dibutyldimethylammoniumjodid vorlag, welches verlangt:

J = 44,56 %.	Gefunden:	J = 44,62 %.
N = 4,91 „		N = 5,26 „

In dem bräunlichen Filtrat von diesen Krystallen fand sich sämtlicher Schwefel neben viel freiem Jod.

Die Reaktion ist also aller Wahrscheinlichkeit nach durch folgende Gleichung zu erklären:

$$[(C_4H_9)_2N]_2S_2 + 4CH_3J = S_2J_2 + J + (C_4H_9)_2NCH_3 . CH_3J.$$

Einwirkung der Pikrinsäure.

Aus einer heissen alkoholischen Lösung von Monothiopiperidin und Pikrinsäure erhielt Schramm[1] goldgelbe Nädelchen von pikrinsaurem Thiopiperidin.

Ich brachte die von mir erhaltenen Schwefelverbindungen in alkoholischer wie ätherischer Verdünnung mit Pikrinsäure in verschiedensten Verhältnissen zusammen, jedoch ohne eine derartige Salzverbindung zu erhalten.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb stets eine klebrige Masse zurück, aus welcher beim Behandeln mit heissem Wasser Pikrinsäure in Lösung ging, während die Thioverbindung sich in schwimmenden Öltropfen abschied.

Einwirkung von Acetessigsäureäthylester.

Delisle[2] stellte den Thiacetessigester, nach seinem Vorschlage auch Monothiodiacetessigester[3] genannt, her durch Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf Acetessigester. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:

$$2\,CH_3CO.CH_2COOC_2H_5 + SCl_2 = 2HCl + CH_3.CO.\underset{\displaystyle S}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}.COOC_2H_5$$

$$CH_3CO.CH.COOC_2H_5.$$

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[2]) Ann. 260 p. 264.
[3]) Ber. XX, 2008, XXII, 306.

Es war interessant zu erfahren, ob durch die Einwirkung der Monothioamine eine analoge Umsetzung stattfinden würde. Zu dem Zwecke löste ich 2,6 g Acetessigsäureäthylester in wenig Äther, fügte tropfenweise Monothiodipropylamin hinzu und liess das Gemisch, da eine Reaktion nicht eintrat, einige Zeit lang stehen.

Die anfangs gelbliche Färbung verschwand allmählich, und beim Verdunsten des Äthers blieben feine nadelförmige Krystalle zurück. Diese krystallisierte ich aus Äther um und bestimmte den Schmelzpunkt 84° C.

Die Analyse ergab aus:

0,2205 g Substanz 0,1730 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 10,77 %.	11,03 %.

Es war demnach eine Umsetzung erwähnter Gleichung analog erfolgt:

$$2\,CH_3\,CO\,CH_2\,COO\,C_2H_5 + \begin{matrix}(C_3H_7)_2N\\(C_3H_7)_2N\end{matrix}\!\!>\!S$$

$$= 2(C_3H_7)_2NH + CH_3.CO.\underset{\underset{\displaystyle CH_3CO\underset{\displaystyle CH}{|}COOC_2H_5}{|}}{\underset{\displaystyle S}{\underset{|}{CH}}}.COOC_2H_5.$$

Nach den mehrfach angestellten Versuchen ist es erfahrungsgemäss vorteilhaft, dem Reaktionsgemisch einige Tropfen 30% Essigsäure zuzufügen, wodurch das frei werdende Amin gebunden und so der etwa auf Acetessigester spaltende Einfluss gehindert wird. Nach Verdunsten des Äthers wurde die restierende

Krystallmasse mit Wasser behandelt. Das essigsaure Amin löste sich darin und der darin unlösliche Thiacetessigester wurde mit Äther aufgenommen.

Der Thiacetessigester ist zuerst von Hübner[1] aus Natracetessigester und Schwefeldichlorid erhalten worden und von Buchka[2], Schönbrodt[3] und Sprague[4] näher untersucht worden. Sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien ist von Höltzke[5] studiert worden.

A. Michaelis[6] und Philipps stellten denselben aus Thionylchlorid und Acetessigester her, wobei das Thionylchlorid in zweifach Chlorschwefel und Sulfurylchlorid zerfiel.

Einwirkung von Acetessigsäuremethylester.

In gleicher Weise liess ich 2 Moleküle (2,32 g) Acetessigsäuremethylester auf 1 Molekül (2,3 g) Monothiodipropylamin einwirken. Die Umsetzung gestaltete sich nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3CO\,.\,CH_2COOCH_3 + (C_3H_7)_2N\diagdown\diagup S = 2\,(C_3H_7)_2NH + CH_3CO\,.\,\underset{\displaystyle S}{\underset{|}{CH}}\,.\,COOCH_3$$

$$CH_3CO\,CH\,COO\,CH_3.$$

[1]) Ber. XVIII, 2091.
[2]) Ber. XVIII, 2090.
[3]) Ann. chem. Pharm. 253, 197.
[4]) Ber. XXII, 2541.
[5]) Inaug.-Diss. Rostock 1891.
[6]) Ber. XXIII, 559.

Das freigewordene Dipropylamin wurde an Essigsäure gebunden, der Thiacetessigsäuremethylester mit Äther aufgenommen. Aus diesem krystallisierte derselbe in feinen farblosen Nädelchen und zeigte den Schmelzpunkt 84° C.

Die Analyse ergab aus:

0,2016 g Substanz 0,1783 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 12,14 %.	12,21 %.

Der Thiacetessigsäuremethylester ist bereits von P. Höltzcke[1] dargestellt und näher beschrieben worden.

Dithioverbindungen reagieren mit Acetessigester nicht.

Die Versuche wurden in verschiedenen Verhältnissen angestellt, jedoch ohne dass eine Veränderung eintrat.

Einwirkung von Malonsäureäthylester.

Höltzcke[2] wies nach, dass der Malonsäureester, in welchem bekanntlich auch die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Natrium ersetzbar sind, sich gegen Chlorschwefel ganz anders verhielt als der Acetessigester.

Es war daher interessant, zu untersuchen, ob Monothiodipropylamin mit Malonsäureester sich unter

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1891.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1891.

Bildung von Dipropylamin und Thimalonsäureester umsetzen würde. Beide Körper brachte ich direkt wie auch verdünnt in verschiedenen Verhältnissen zusammen. Es restierte stets eine stark riechende, dicke, braune Flüssigkeit, die nicht erstarrte und sich bei Fraktionsversuchen schnell unter starker Dampfbildung zersetzte. In dem Kolben krystallisierte Schwefel aus.

Mit Wasserdämpfen destilliert ging etwas Malonsäureester und Dipropylamin über, während sich Schwefel abschied. Piperidin wirkte auf Monothio- und Dithioamine gar nicht ein.

IV.

Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf Aminbasen.

a) Auf Methylamin.

Durch die Güte des Herrn Prof. Dr. Michaelis wurden mir 20 g Methylamin zu meinen Versuchen zur Verfügung gestellt.

Gemäss der Gleichung:

$$3\,CH_3NH_2 + S_2Cl_2 = CH_3.N\begin{matrix}S\\S\end{matrix} + 2\,CH_3NH_2.HCl$$

hoffte ich eine dem Nitromethan analoge Thioverbindung zu erhalten.

Auf drei Moleküle (10 g) Methylamin in 100,0 g trockenem Äther gelöst, liess ich ein Molekül (14,5 g) einfach Chlorschwefel mit wasserfreiem Äther verdünnt tropfenweise bei guter Kühlung einwirken. Es ist unbedingte Abhaltung von Feuchtigkeit notwendig, da bei Anwesenheit derselben der Schwefel neben salzsaurem Methylamin, selbst nach beendeter Reaktion abgeschieden wird. Die Einwirkung des Chlorschwefels war eine energische,

bemerkbar durch ein zischendes Geräusch. Nachdem das salzsaure Methylamin sich abgesetzt hatte, wurde schnell filtriert und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Nachdem die Kolbenflüssigkeit bis auf gegen 20 g abgenommen hatte, trat bei 60° C. Wassertemperatur eine explosionsartige vollkommene Zersetzung ein.

Bei dem zweiten Versuche verdunstete ich den Äther im Vakuum-Exsikkator, was nach etwa einem Tage erreicht war. Da das Methylamin bei — 6° C. siedet, so konnte dieses als Verunreinigung nicht mehr vorhanden sein.

Es blieb eine fast farblose, leicht bewegliche, ölige Flüssigkeit von widerwärtigem stechenden Geruche zurück. Sie war leicht und klar in Äther löslich, schwerer als Wasser und in diesem sich unter Schwefelabscheidung zersetzend. Verdünnte Säuren, wie heisses Wasser zersetzten sie sofort. Im Reagensglase erwärmt trat Verpuffen ein. Schon nach Verlauf eines Tages bräunte sich das Produkt und verharzte nach einiger Zeit zu einer dicken Masse.

Die hintereinander angestellten Schwefelanalysen waren stets variierend infolge der leichten Zersetzlichkeit. Auf die Formel CH_3NS_2 berechnet, wurde Schwefel zu wenig, auf $CH_3N:S$ zu viel gefunden, so dass es sicher ist, dass hier ein Gemisch mehrerer Schwefelverbindungen vorlag, die sich der Unbeständigkeit wegen nicht von einander trennen liessen.

b) Auf Butylamin.

Da die in Abschnitt I und II beschriebenen Thiobutylamine feste Verbindungen waren, so hoffte ich, durch Einwirkung des einfach Chlorschwefel auf primäres Butylamin gleichfalls eine krystallisierende Substanz zu erhalten. Das zu diesem Versuche angewandte Butylamin war das primäre Amin des sekundären Butylalkohols $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$. Auf 3 Moleküle (10 g) desselben liess ich ein Molekül (6,1 g) einfach Chlorschwefel unter Beobachtung der vorerwähnten Kautelen einwirken.

Nach beendeter Reaktion wurde filtriert und der Äther wie das etwa überschüssige Butylamin, welches bei 63° C. siedet, im Exsikkator abgesaugt.

Es hinterblieb eine dickliche, gelbe Flüssigkeit von intensivem Geruche. Beim Erwärmen derselben trat Verpuffen nicht ein. Fraktionsversuche misslangen gänzlich.

Die Analyse ergab aus:

0,2471 g Substanz 0,6490 g $BaSO_4$.

Gefunden: S = 36,05 %.

0,2692 g Substanz 0,4259 g CO_2 und 0,1570 g H_2O.

Gefunden: C = 43,15 %.

Gefunden: H = 6,48 „

0,1389 g Substanz bei 16° C. und 773 mm Druck 15,4 ccm N = 13,14 %.

Die Zahlen der Analysen waren keiner zu erwartenden Verbindung entsprechend, denn es erfordern:

$C_4H_9N = S$

S = 31,06 %
C = 46,60 „
H = 8,73 „
N = 13,59 „

$C_4H_9NS_2$

S = 47,40 „
C = 35,50 „
H = 6,66 „
N = 10,37 „

und gefunden sind:
S = 36,05 %
C = 43,15 „
H = 6,48 „
N = 13,14 „

$C_4H_9N.S$
$C_4H_9N.S$ > S

S = 40,33 %
C = 40,33 „
H = 7,56 „
N = 11,76 „

Da das erhaltene Rohprodukt gegen Wasser beständig war und sich beim Erhitzen erst allmählich zersetzte, so versuchte ich eine Verbindung durch Übertreiben mit Wasserdämpfen zu isolieren.

Mit diesen war nur ein geringer Teil flüchtig. Diesen nahm ich mit Äther auf und bestimmte nach dem Abdunsten desselben den Schwefelgehalt.

0,179 g Substanz ergab 0,4205 g $BaSO_4$.

Gefunden: S = 32,59 %.

Also auch hier ein Prozentgehalt, welcher keiner der erwarteten Verbindungen entsprach.

Dieselbe Erfahrung machte ich bei der Analyse der im Kolben zurückgebliebenen braun-schwarzen Flüssigkeit.

0,216 g Substanz ergab 0,7408 g $BaSO_4$.

Gefunden: S = 50,44 %.

Bei der Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf primäre Amine der Fettreihe entsteht demnach keine einheitliche Verbindung, vielmehr ein Gemisch mehrerer, die sich ihrer geringen Beständigkeit wegen von einander nicht isolieren lassen.

V.

Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf Butylamin.

Thiobutylamin.

$C_4H_9.N = S.$

A. Michaelis und Herz[1] erhielten aus Thionylchlorid und primären Aminen Thionylamine. Es lag so die Vermutung nahe, aus zweifach Chlorschwefel und primärem Amin Thiamine zu gewinnen.

Stieglitz und Lengfeld[2] veröffentlichten das auf diese Weise erhaltene Thiäthylamin $C_2H_5:N = S$.

Gleichzeitig machte ich analoge Versuche mit Butylamin und liess nach der Gleichung:

$3\,C_4H_9.NH_2 + S\,Cl_2 = C_4H_9.N{=}S + 2\,C_4H_9NH_2,HCl$

auf 3 Moleküle desselben (10,0 g) 1 Molekül (4,6 g) vollkommen gesättigten zweifach. Chlorschwefel in wasserfreier ätherischer Lösung einwirken. Nachdem das ausgefallene salzsaure Butylamin abfiltriert war,

[1]) Ber. XXIII, 340.
[2]) Ber. XXVIII, 2742.

saugte ich den Äther und etwa überschüssiges Butylamin im Exsikkator ab.

Die Analyse der restierenden blanken, gelben Flüssigkeit ergab aus:

0,4028 g Substanz 0,9035 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 30,80 %	31,06 %

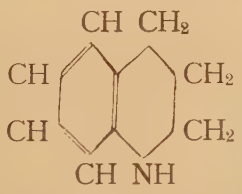
Das Thiobutylamin ist eine gelbe, carbylaminartig unangenehm riechende Flüssigkeit, leicht in Äther, Benzol, absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff löslich, schwerer als Wasser, beim Erhitzen mit demselben sich zersetzend. Durch verdünnte Salzsäure wird es sofort zersetzt, gegen verdünnte Schwefelsäure verhält es sich in der Kälte ziemlich beständig; erwärmt tritt auch hier sofortige Zersetzung ein. Dabei spaltet sich unter gleichzeitiger Entwickelung schwefliger Säure Schwefel ab. Dieselbe Erscheinung zeigt sich schon in der Kälte, sobald man das Thiobutylamin mit Alkohol verdünnt und Schwefelsäure zufügt.

Das Thiobutylamin ist eine sehr unbeständige Verbindung, da selbst im luftverdünnten Raume schon nach wenigen Tagen Bräunung und allmähliche Verharzung eintritt, die durch Luftzutritt wesentlich beschleunigt wird.

VI.

Einwirkung von einfach und zweifach Chlorschwefel auf Tetrahydrochinolin.

Das Tetrahydrochinolin, welches der rationellen Formel



entspricht, zeigt gleich dem Piperidin dieselben basischen Eigenschaften wie ein sekundäres Amin.

Der Imidwasserstoff ist auch hier gegen Radikale ersetzbar, z. B. Alkyl, Nitrosogruppe u. s. w.

Die von A. Michaelis[1] und Schramm[2] hergestellten Thiopiperidine sind farblose, schön krystallisierende Verbindungen. Es war daher zu erwarten, dass auch das Tetrahydrochinolin solche bilden würde.

---

[1]) Ber. XXVIII, 165.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1895.

Dithiotetrahydrochinolin.

$(C_9H_{10}N)_2S_2$.

Nach der Gleichung

$$4C_9H_{10}NH + S_2Cl_2 = (C_9H_{10}N)_2S_2 + 2C_9H_{10}NH.HCl$$

liess ich auf vier Moleküle (20,0 g) Tetrahydrochinolin ein Molekül (5,0 g) einfach Chlorschwefel, beide in trockenem Äther gelöst, einwirken.

Das in reichlicher Menge ausgeschiedene salzsaure Tetrahydrochinolin trennte ich von der gelblich gefärbten ätherischen Lösung durch Absaugen und öfteres Auswaschen. Aus dieser destillierte ich den Äther vollkommen ab. Das zurückbleibende sehr dicke, schwerfliessende Öl roch noch stark nach Tetrahydrochinolin. Gegen kalte verdünnte Schwefelsäure erwies sich das Rohprodukt unempfindlich, so dass ich es mit dieser ausschüttelte, um das Tetrahydrochinolin zu binden. Den nicht in Lösung gegangenen Teil nahm ich mit Äther auf, trocknete durch geglühtes Kaliumkarbonat, filtrierte und destillierte den Äther ab.

Die Analyse ergab aus:

0,4036 g Substanz 0,5631 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 19,16 %.	19,51 %.

Anfänglich hatten die Versuche, das dickflüssige Dithiotetrahydrochinolin durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen, keinen Erfolg, als ich aber dasselbe in offener Schale vierzehn Tage hindurch an

kühlem Orte stehen liess, war das Ganze zu einer gelben Krystallmasse erstarrt.

Die Schmelzpunktbestimmung ergab 61° C. Zum Umkrystallisieren löste ich das Dithiotetrahydrochinolin in wenig Äther und reichlich absolutem Alkohol, woraus gelbe, schön ausgebildete blättchenförmige Krystalle von gleichem Schmelzpunkte 61° C. ausfielen. Die nochmals angestellte Analyse ergab aus:

0,3856 g Substanz 0,5386 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 19,18 %	19,57 %

Dithiotetrahydrochinolin bildet demnach gelbe, bei 61° C. schmelzende Krystalle. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

Gegen kalte verdünnte Schwefelsäure ist es beständig, beim Kochen mit dieser wird es wie bei der Einwirkung kalter verdünnter Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung schwefliger Säure zersetzt.

$$4(C_9H_{10}N)_2S_2 + 2H_2O = 4C_9H_{10}NH + SO_2 + 3S.$$

Bei Reduktionsversuchen durch Eisessig und Zinkstaub wurde wie bei der Einwirkung auf die Dithioamine neben etwas Schwefelwasserstoff Schwefelzink und essigsaures Tetrahydrochinolin erhalten. Die Einwirkung von nascierendem Wasserstoff verläuft also auch hier nach der Gleichung:

$$(C_9H_{10}N)_2S_2 + 3Zn + 4C_2H_4O_2 = 2ZnS + Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2C_9H_{10}NH, C_2H_4O_2.$$

Monothiotetrahydrochinolin.

$$\begin{matrix} C_9H_{10}N \\ C_9H_{10}N \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Die Umsetzung zwischen Tetrahydrochinolin und zweifach Chlorschwefel verläuft nach der Gleichung:

$$4\,C_9H_{10}NH + SCl_2 = (C_9H_{10}N)_2S + 2\,C_9H_{10}NH.HCl.$$

Ich liess daher 20,0 g Tetrahydrochinolin mit 2,8 g frisch bereitetem, vollkommen gesättigtem zweifach Chlorschwefel, beide durch gut gekühlten, trockenen Äther verdünnt, in Reaktion treten. Der Äther wurde nach der Trennung vom abgeschiedenen salzsauren Tetrahydrochinolin abdestilliert.

Das dicke dunkelgelbe Öl wurde durch verdünnte Schwefelsäure sofort zersetzt, weswegen ich das nach Tetrahydrochinolin noch riechende Produkt in Eisessig löste. Diesem Gemisch fügte ich reichlich Wasser zu, wobei ein dickes Öl ausfiel, welches ich mit Äther aufnahm. Die ätherische Lösung trocknete ich wieder durch Kaliumkarbonat, wobei die etwa vorhandene Essigsäure gleichzeitig unter Kohlensäureentwickelung gebunden wurde. Dann wurde filtriert und der Äther abdestilliert.

Die Analyse ergab aus:

0,4462 g Substanz 0,3565 g $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet:
S = 10,95 %	10,81 %

Eine zweite angestellte Analyse war ersterer vollkommen übereinstimmend.

Das Monothiotetrahydrochinolin ist eine dunkelgelbe, geruchlose, sehr dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mit dessen Dämpfen nicht flüchtig. Es ist in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig klar löslich, gleichfalls in verdünnter Salzsäure wie Schwefelsäure, allerdings unter sofortiger Zersetzung. Versuche, das Monothiotetrahydrochinolin zur Krystallisation zu bringen, waren bis jetzt ohne Erfolg. Bei längerem Stehenlassen an der Luft trat eine Veränderung nicht ein.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge auszusprechen, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu Teil werden liess.